

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 794 463

②1 N° d'enregistrement national : 99 07096

⑤1 Int Cl<sup>7</sup> : C 08 F 293/00, C 08 F 2/38 // (C 08 F 293/00, 212:08, 220:18, 218:08)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 04.06.99.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 08.12.00 Bulletin 00/49.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : DESTARAC MATHIAS, CHARMOT  
DOMINIQUE, ZARD SAMIR Z et FRANCK XAVIER.

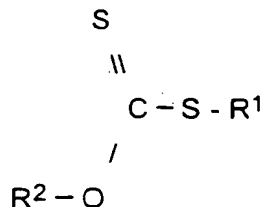
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤4 PROCÉDE DE SYNTHÈSE DE POLYMERES PAR POLYMERISATION RADICALEE CONTROLEE A L'AIDE  
DE XANTHATES HALOGENES.

⑤7 L'invention concerne un procédé de préparation de  
polymères, dans lequel on met en contact:

- un monomère éthyléniquement insaturé,
- une source de radicaux libres, et
- un composé (I) de formule générale (IA):



dans laquelle R<sup>2</sup> représente un groupe, un cycle ou un  
hétérocycle, substitués par au moins un atome de fluor, de  
chlore et/ ou de brome.

FR 2 794 463 - A1



## PROCEDE DE SYNTHESE DE POLYMERES PAR POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE A L'AIDE DE XANTHATES HALOGENES

La présente invention concerne un nouveau procédé de polymérisation radicalaire  
5 "contrôlée" ou "vivante" donnant accès à des copolymères à blocs.

Les polymères à blocs sont habituellement préparés par polymérisation ionique.  
Ce type de polymérisation présente l'inconvénient de ne permettre la polymérisation  
que de certains types de monomères apolaires, notamment le styrène et le butadiène,  
10 et de requérir un milieu réactionnel particulièrement pur et des températures souvent  
inférieures à l'ambiante de manière à minimiser les réactions parasites, d'où des  
contraintes de mise en oeuvre sévères.

La polymérisation radicalaire présente l'avantage d'être mise en oeuvre facilement  
15 sans que des conditions de pureté excessives soient respectées et à des températures  
égales ou supérieures à l'ambiante. Cependant, jusqu'à récemment, il n'existait pas de  
procédé de polymérisation radicalaire permettant d'obtenir des polymères à blocs.

Depuis, un nouveau procédé de polymérisation radicalaire s'est développé : il  
20 s'agit de la polymérisation radicalaire dite "contrôlée" ou "vivante". La polymérisation  
radicalaire contrôlée procède par croissance par propagation de macroradicaux. Ces  
macroradicaux, dotés d'un temps de vie très faible, se recombinent de façon irréversible  
par couplage ou dismutation. Lorsque la polymérisation se déroule en présence de  
plusieurs comonomères, la variation de composition du mélange est infiniment faible  
25 devant le temps de vie du macroradical de sorte que les chaînes présentent un  
enchaînement des unités monomères statistique et non un enchaînement séquencé.

Récemment des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée ont été mises  
au point, dans lesquelles les extrémités de chaînes de polymères peuvent être  
réactivées sous forme de radical par scission homolytique de liaison (par exemple C-O,  
30 ou C-Halogène).

La polymérisation radicalaire contrôlée présente donc les aspects distinctifs  
suivants :

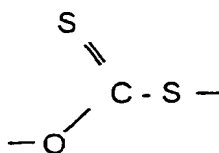
1. le nombre de chaînes est fixe pendant toute la durée de la réaction,
- 35 2. les chaînes croissent toutes à la même vitesse, ce qui se traduit par :
  - une augmentation linéaire des masses moléculaires avec la conversion,
  - une distribution des masses resserrée,

3. la masse moléculaire moyenne est contrôlée par le rapport molaire monomère / précurseur de chaîne,

4. la possibilité de préparer des copolymères à blocs.

Le caractère contrôlé est d'autant plus marqué que la vitesse de réactivation des chaînes en radical est très grande devant la vitesse de croissance des chaînes (propagation). Il existe des cas où ce n'est pas toujours vrai (i.e. la vitesse de réactivation des chaînes en radical est supérieure ou égale à la vitesse de propagation) et les conditions 1 et 2 ne sont pas observées, néanmoins, il est toujours possible de préparer des copolymères à blocs.

La publication WO 98/58974 décrit un procédé de polymérisation radicalaire vivante permettant d'accéder à des copolymères à blocs par un procédé sans irradiation UV, par mise en œuvre de composés xanthates, dont la fonction est :



Cette polymérisation radicalaire permet de préparer des polymères à blocs en l'absence de source UV, à l'aide de tous types de monomères. Les polymères obtenus ne contiennent pas d'impuretés métalliques néfastes à leur utilisation. Ils sont fonctionnalisés en bout de chaîne et présentent un indice de polydispersité faible, inférieur à 2, voire à 1,5.

Un but de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de polymérisation à l'aide de nouveaux précurseurs de type xanthate.

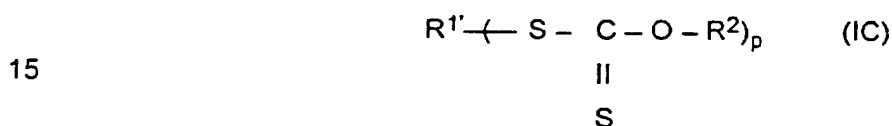
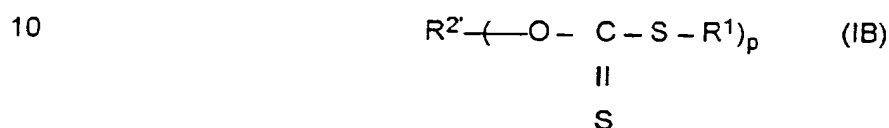
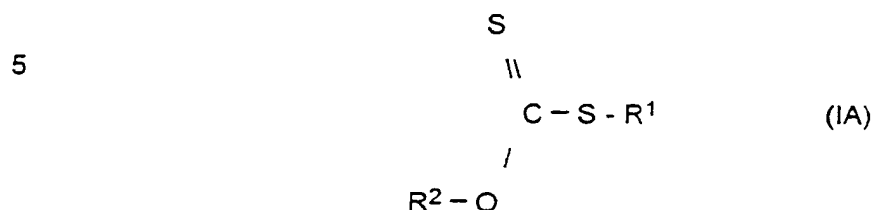
Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation mettant en œuvre des précurseurs de type xanthate au cours duquel les masses molaires moyennes en nombre  $M_n$  des polymères obtenus sont bien contrôlées, c'est-à-dire proches des valeurs théoriques  $M_{n\text{ th}}$ , surtout en début de réaction de polymérisation.

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation mettant en œuvre des précurseurs de type xanthate pour la synthèse de polymères et de copolymères à blocs présentant un indice de polydispersité ( $M_w/M_n$ ) faible, c'est-à-dire proche de 1.

Dans ce but, l'invention concerne un procédé de préparation de polymères, caractérisé en ce qu'on met en contact :

- au moins un monomère éthyléniquement insaturé,

- au moins une source de radicaux libres, et
- au moins un composé (I) de formule générale (IA), (IB) ou (IC) :



dans lesquelles :

-  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^{2'}$  représentent :

- 20
- . un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne, ou
  - . un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique, ou
  - . un hétérocycle (iii), saturé ou non,

ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) étant substitués par au moins un atome de fluor, de chlore et/ou de brome,

-  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^{1'}$  représentent :

- 25
- . un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
  - . un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
  - . un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué,

30

ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes : alkoxy-carbonyle ou aryloxy-carbonyle ( $-\text{COOR}$ ), carboxy ( $-\text{COOH}$ ), acyloxy ( $-\text{O}_2\text{CR}$ ), carbamoyle ( $-\text{CONR}_2$ ), cyano ( $-\text{CN}$ ), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, phtalimido, maléïmido, succinimido, amidino,

35

guanidino, hydroxy ( $-\text{OH}$ ), amino ( $-\text{NR}_2$ ), halogène, allyle, époxy, alkoxy ( $-\text{OR}$ ), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide

sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

R représentant un groupe alkyle ou aryle, ou

une chaîne polymère,

5 - p est compris entre 2 et 10.

Le procédé selon l'invention consiste donc à mettre en contact une source de radicaux libres, un monomère éthyléniquement insaturé et un composé (I) de formule (IA), (IB) ou (IC).

10 Ce composé (I) porte une fonction xanthate. Selon la caractéristique essentielle de l'invention, la fonction xanthate porte un groupe  $R^2$  ou  $R^{2'}$  qui doit être substitué par au moins un atome de fluor, de chlore et/ou de brome. De préférence,  $R^2$  et  $R^{2'}$  sont substitués par au moins un atome de fluor, et encore plus préférentiellement uniquement des atomes de fluor.

15 Selon une variante préférée,  $R^2$  représente un groupe de formule :  $-CH_2R^5$ , dans laquelle  $R^5$  est un groupe alkyle substitué par au moins un atome de fluor, de chlore et/ou de brome. Selon ce mode, les groupes  $R^2$  préférés sont les suivants :

-  $CH_2CF_3$ ,

-  $CH_2CF_2CF_2CF_3$ ,

20 -  $CH_2CH_2C_6F_{13}$ ,

Selon une autre variante préférée,  $R^2$  représente le groupe  $CH(CF_3)_2$ .

De préférence, dans les formules (IA) et (IB),  $R^1$  représente :

- un groupe de formule  $CR^1R^2R^3$ , dans laquelle :

25  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  représentent des groupes (i), (ii) ou (iii) tels que définis ci-dessus, ou

$R^1 = R^2 = H$  et  $R^3$  est un groupe aryle, alcène ou alcyne,

- ou un groupe de formule  $-COR^4$  dans lequel  $R^4$  représente un groupe (i), (ii) ou (iii) tel que définis ci-dessus.

Les résultats les plus intéressants ont été obtenus pour les composé (I) lorsque

30  $R^1$  est un groupe choisi parmi :

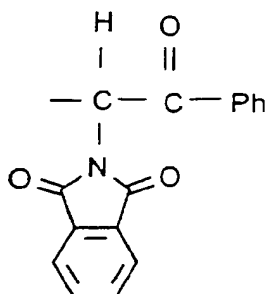
-  $CH(CH_3)(CO_2Et)$

-  $CH(CH_3)(C_6H_5)$

-  $CH(CO_2Et)_2$

-  $C(CH_3)(CO_2Et)(S-C_6H_5)$

35 -  $C(CH_3)_2(C_6H_5)$



dans lesquelles Et représente un groupe éthyle et Ph représente un groupe  
5 phényle.

Les groupes  $R^1$  et  $R^{1'}$  peuvent également représenter une chaîne polymère issue  
d'une polymérisation radicalaire ou ionique ou issue d'une polycondensation. Pour les  
composés de formule (IC), on préfère ceux pour lesquels  $R^{1'}$  est le groupe -  $CH_2$  -  
phényl -  $CH_2$  - ou le groupe -  $CHCH_3CO_2CH_2CH_2CO_2CHCH_3$  -.

10 Selon le mode préféré de l'invention, le procédé de polymérisation met en œuvre  
un composé (I) de formule (IA). Les composés de formule (IA) préférés sont le a-(O-  
heptafluorobutylxanthyl)propionate d'éthyle ( $R^1 = CHCH_3(CO_2Et)$ ,  $R^2 =$   
 $CH_2CF_2CF_2CF_3$ ), le a-(O-trifluoroéthylxanthyl)propionate d'éthyle ( $R^1 = CHCH_3(CO_2Et)$ ,  
 $R^2 = CH_2CF_3$ ) et le a-(O-tridécafluorooctanylxanthyl)propionate d'éthyle d'éthyle ( $R^1 =$   
15  $CHCH_3(CO_2Et)$ ,  $R^2 = CH_2CH_2C_6F_{13}$ ).

Les composés de formules (IA), (IB) et (IC) sont facilement accessibles. Ils  
peuvent notamment être obtenus par réaction d'un alcool  $R^2OH$  avec du disulfure de  
carbone  $CS_2$  (en présence d'hydruure d'hydrogène par exemple) ce qui conduit au  
xanthate  $R^2O(C=S)S^-Na^+$ . Ensuite, on fait réagir ce xanthate avec un halogénure  
20 d'alkyle  $R^1X$  ( $X =$  halogène), ce qui conduit au xanthate halogéné :  $R^2O(C=S)-SR^1$ .

Selon le procédé de l'invention, la **source de radicaux libres** est généralement  
un initiateur de polymérisation radicalaire. Cependant, pour certains monomères, tels  
25 que le styrène, un amorçage thermique suffit à générer des radicaux libres.

Dans le premier cas, l'initiateur de polymérisation radicalaire peut être choisi être  
choisi parmi les initiateurs classiquement utilisés en polymérisation radicalaire. Il peut  
s'agir par exemple d'un des initiateurs suivants :

- les peroxydes d'hydrogène tels que : l'hydroperoxyde de butyle tertiaire,  
30 l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butylperoxybenzoate, le t-  
butylperoxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutarate, le  
peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxypivalte, le t-butylperoxypivalate, le peroxyde de

dicumyl, le peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium,

- les composés azoïques tels que : le 2-2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-butanenitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-azobis(cyclohexane-carbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-hydroxyéthyl)-propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis(2-amidinopropane), le 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) propionamide], le 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate,

- les systèmes redox comportant des combinaisons telles que :

. les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et similaires et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux, formaldéhyde sulfoxyate de zinc ou formaldéhyde sulfoxyate de sodium, et des sucres réducteurs,

. les persulfates, perborate ou perchlorate de métaux alcalins ou d'ammonium en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs,

. les persulfate de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide benzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs.

La quantité d'initiateur à utiliser est généralement déterminée de manière à ce que la quantité de radicaux générés soit d'au plus 20 % en mole par rapport à la quantité de composé (II), de préférence d'au plus 5 % en mole.

Selon le procédé de l'invention, les **monomères éthyléniquement insaturés** sont plus spécifiquement choisis parmi le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques, les esters vinyliques et les nitriles vinyliques.

Par esters (méth)acryliques, on désigne les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> hydrogénés ou fluorés, de préférence C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. Parmi les composés de ce type, on peut citer : l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle.

Les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

Il est à noter que le styrène peut être remplacé en totalité ou en partie par des dérivés tels que l'alphaméthylstyrène ou le vinyltoluène.

Les autres monomères éthyléniquement insaturés, utilisables seuls ou en mélanges, ou copolymérisables avec les monomères ci-dessus sont notamment :

- les esters vinyliques d'acide carboxylique comme l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle,
- 5       - les halogénures de vinyle,
- les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique et les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques du type cité avec les alcanols ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone et leurs dérivés N-substitués,
- 10       - les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ou méthacrylamide, les N-alkylacrylamides.
- les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinyl-benzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido méthylpropane-sulfonique, le
- 15       2-sulfoéthylène-méthacrylate,
- les amides de la vinylamine, notamment le vinylformamide ou le vinylacétamide,
- les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les
- 20       (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le diméthylamino méthyl-acrylamide ou -méthacrylamide. Il est de même possible d'utiliser des monomères zwitterioniques comme par exemple l'acrylate de sulfopropyl (diméthyl)aminopropyle.
- 25       Pour la préparation des polyvinylamines, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les amides de la vinylamine, par exemple le vinylformamide ou le vinylacétamide. Puis, le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.
- Pour la préparation des polyalcoolvinyliques, on utilise de préférence à titre de
- 30       monomères éthyléniquement insaturés les esters vinyliques d'acide carboxylique, comme par exemple l'acétate de vinyle. Puis, le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.
- Les types et quantités de monomères polymérisables mis en oeuvre selon la présente invention varient en fonction de l'application finale particulière à laquelle est
- 35       destiné le polymère. Ces variations sont bien connues et peuvent être facilement déterminées par l'homme du métier.



La polymérisation peut être réalisée en masse, en solution ou en émulsion. De préférence, elle est mise en oeuvre en émulsion.

De préférence, le procédé est mis en oeuvre de manière semi-continue.

La température peut varier entre la température ambiante et 150°C selon la nature des monomères utilisés.

En général, au cours de la polymérisation, la teneur instantanée en polymère par rapport à la quantité instantanée en monomère et polymère est comprise entre 50 et 99 % en poids, de préférence entre 75 et 99 %, encore plus préférentiellement entre 90 et 99 %. Cette teneur est maintenue, de manière connue, par contrôle de la température, de la vitesse d'addition des réactifs et éventuellement de l'initiateur de polymérisation.

Généralement, le procédé est mis en oeuvre en l'absence de source UV.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de permettre le contrôle des masses moléculaires moyenne en nombre  $M_n$  des polymères. Ainsi, ces masses  $M_n$  sont proches des valeurs théoriques  $M_{n\text{ th}}$ ,  $M_{n\text{ th}}$  étant exprimée par la formule suivante :

$$M_{n\text{ th}} = \frac{[M]_0}{[P]_0} \frac{X}{100} M_0$$

dans laquelle :

$[M]_0$  représente la concentration molaire initiale en monomère

$[P]_0$  représente la concentration initiale en composé précurseur

$X$  représente la conversion du monomère exprimée en pourcentage

$M_0$  représente la masse molaire du monomère (g/mol).

Selon la présente invention, le contrôle de  $M_n$  est particulièrement visible en début de polymérisation.

En outre, le procédé de polymérisation selon la présente invention conduit à des polymères présentant un faible indice de polydispersité ( $I_p = M_w/M_n$  avec  $M_w$  : masse moléculaire moyenne en poids), proche de 1.

L'invention concerne donc également les **polymères** susceptibles d'être obtenus par le procédé qui consiste à mettre en contact au moins un monomère éthyléniquement insaturé, au moins une source de radicaux libres et au moins un composé de formule (IA), (IB) ou (IC).

Généralement, ces polymères présentent un indice de polydispersité d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

L'invention concerne aussi un **procédé de préparation de polymères multiblocs** dans lequel on répète au moins une fois la mise en oeuvre du procédé de polymérisation précédemment décrit en utilisant :

- des monomères différents de la mise en oeuvre précédente, et
- 5       - à la place du composé (I) de formule (IA), (IB) ou (IC) le polymère issu de la mise en oeuvre précédente, dit polymère précurseur.

Le procédé complet de synthèse d'un polymère à blocs selon l'invention peut donc consister à :

- (1) synthétiser un polymère précurseur par mise en contact d'un monomère
- 10   éthyléniquement insaturé, d'une source de radicaux libres et d'un composé de formule (IA), (IB) ou (IC),

(2) utiliser le polymère précurseur obtenu à l'étape (1) pour préparer un polymère dibloc par mise en contact de ce polymère précurseur avec un nouveau monomère éthyléniquement insaturé et une source de radicaux libres.

- 15       Cette étape (2) peut être répétée autant de fois que voulu avec de nouveaux monomères pour synthétiser de nouveaux blocs et obtenir un polymère multibloc.

Si on répète la mise en oeuvre une fois, on obtiendra un polymère tribloc, si on le répète une deuxième fois, on obtiendra un polymère "quadribloc", et ainsi de suite. De cette manière, à chaque nouvelle mise en oeuvre, le produit obtenu est un polymère à

20   blocs présentant un bloc polymère supplémentaire.

Donc, pour la préparation de polymères multiblocs, le procédé consiste à répéter plusieurs fois la mise en oeuvre du procédé précédent sur le polymère à blocs issu de chaque mise en oeuvre précédente avec des monomères différents.

Les composés de formule (IB) et (IC) sont particulièrement intéressants car ils

25   permettent de faire croître une chaîne polymère sur au moins deux sites actifs. Avec ce type de composés, il est possible d'économiser des étapes de polymérisation pour obtenir un copolymère à n blocs. Ainsi, si p vaut 2 dans la formule (IB) ou (IC), le premier bloc est obtenu par polymérisation d'un monomère M1 en présence du composé de formule (IB) ou (IC). Ce premier bloc peut ensuite croître à chacune de ses

30   extrémités par polymérisation d'un deuxième monomère M2. Un copolymère tribloc est obtenu, ce polymère tribloc peut, lui-même, croître à chacune de ses extrémités par polymérisation d'un troisième monomère M3. Ainsi, un copolymère "pentabloc" est obtenu en seulement trois étapes. Si p est supérieur à 2, le procédé permet d'obtenir des homopolymères ou des copolymères à blocs dont la structure est "multi-bras" ou

35   hyperbranchée.

Selon ce procédé de préparation de polymères multiblocs, lorsque l'on souhaite obtenir des polymères à blocs homogènes et non à gradient de composition, et si toutes les polymérisations successives sont réalisées dans le même réacteur, il est essentiel

que tous les monomères utilisés lors d'une étape aient été consommés avant que la polymérisation de l'étape suivante ne commence, donc avant que les nouveaux monomères ne soient introduits.

Comme pour le procédé de polymérisation de polymère monobloc, ce procédé de polymérisation de polymères à blocs présente l'avantage de conduire à des polymères à blocs présentant un indice de polydispersité faible. Il permet également de contrôler la masse moléculaire des polymères à blocs.

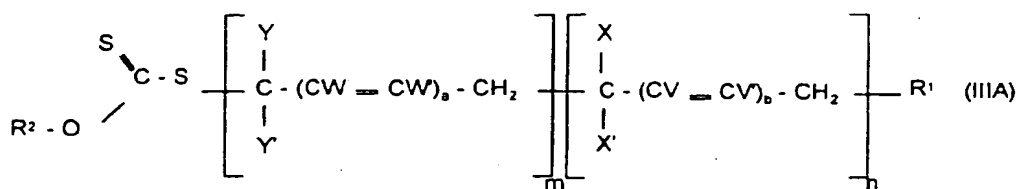
L'invention concerne donc les polymères à blocs susceptibles d'être obtenus par le procédé précédent.

Généralement, ces polymères à blocs présentent un indice de polydispersité d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

L'invention concerne notamment les polymères à blocs qui présentent au moins deux blocs polymères choisis parmi les associations suivantes :

- polystyrène/polyacrylate de méthyle
- polystyrène/polyacrylate d'éthyle,
- polystyrène/polyacrylate de tertiobutyle,
- polyacrylate d'éthyle/polyacétate de vinyle,
- polyacrylate de butyle/polyacétate de vinyle
- polyacrylate de tertiobutyle/polyacétate de vinyle.

Lors de la mise en œuvre des composés de formule (IA), les polymères à blocs obtenus présentent une structure du type :



dans laquelle :

- $R^2$ ,  $R^1$  ont la même signification que précédemment,
- $V$ ,  $V'$ ,  $W$  et  $W'$ , identiques ou différents, représentent : H, un groupe alkyle ou un halogène,
- $X$ ,  $X'$ ,  $Y$  et  $Y'$ , identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe  $R^3$ ,  $OR^3$ ,  $O_2COR^3$ ,  $NHCOH$ ,  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $NHR^3$ ,  $N(R^3)_2$ ,  $(R^3)_2N^+O^-$ ,  $NHCOR^3$ ,  $CO_2H$ ,  $CO_2R^3$ ,  $CN$ ,  $CONH_2$ ,  $CONHR^3$  ou  $CONR^3_2$ , dans lesquels  $R^3$  est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène ou

organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique,

- a et b, identiques ou différents, valent 0 ou 1,

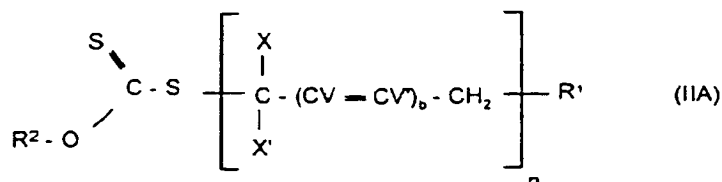
- 5 - m et n, identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 1, et lorsque l'un ou l'autre est supérieur à 1, les motifs unitaires répétitifs sont identiques ou différents.

Ces polymères à blocs sont issus de la mise en contact :

- d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule :  $CYY' (= CW - CW')_b =$

10  $CH_2,$

- d'un polymère précurseur de formule générale (IIA) :



- d'une source de radicaux libres.

- 15 Le polymère (IIA) est issu de la mise en contact d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule :  $CXX' (= CV - CV')_a = CH_2,$  d'un composé (I) de formule générale (IA) et d'une source de radicaux libres.

De préférence, dans la formule (IIA), n est supérieur ou égal à 6.

Les composés (IIA) particulièrement préférés sont les homopolymères de styrène

- 20 ( $Y' = H, Y = C_6H_5, b = 0$ ), d'acrylate de méthyle ( $Y' = H, Y = COOMe, b = 0$ ), d'acrylate d'éthyle ( $Y' = H, Y = COOEt, b = 0$ ), d'acrylate de butyle ( $Y' = H, Y = COOBu, b = 0$ ), d'acrylate de tertibutyle ( $Y' = H, Y = COOtBu, b = 0$ ), d'acétate de vinyle ( $Y' = H, Y = OCOMe, b = 0$ ), d'acide acrylique ( $Y' = H, Y = COOH, b = 0$ ), et pour lesquels :

-  $R^1 = CHCH_3(CO_2Et), CH(CO_2Et)_2$  ou  $C(CH_3)_2(C_6H_5),$  et

- 25 -  $R^2 = -CH_2CF_3, -CH_2CF_2CF_2CF_3$  ou  $CH_2CH_2C_6F_{13}.$

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

- 30 La figure 1 donne les courbes d'évolution de  $M_n$  et  $M_w/M_n$  en fonction du taux de conversion du monomère acrylate d'éthyle par mise en œuvre d'un xanthate selon l'invention et d'un xanthate selon l'art antérieur.

La figure 2 donne les courbes d'évolution de  $M_n$  et  $M_w/M_n$  en fonction du taux de conversion du monomère styrène par mise en œuvre d'un xanthate selon l'invention et d'un xanthate selon l'art antérieur.

## EXEMPLES

**EXEMPLES 1 - SYNTHÈSES DE PRECURSEURS DE FORMULE (IA) (xanthates)****5 Exemple 1.1 - Synthèse du précurseur a-(O-heptafluorobutylxanthyl)propionate d'éthyle (A)**

Dans un ballon en verre, on met 1g (5 mmol) d'heptafluorobutanol en solution dans 10 ml de DMF (N,N-diméthylformamide). On ajoute 0,6 ml (10 mmol) de CS<sub>2</sub>. La solution est refroidie à 0°C puis on ajoute 0,24 g (5 mmol) de NaH. Après 1 heure d'agitation à 0°C, on ajoute 0,6 ml (4,5 mmol) d'éthyl 2-bromopropionate. La solution est agitée 1 heure à 0°C puis 2 heures à température ambiante avant d'être diluée par de l'éther éthylique. Elle est ensuite lavée à l'eau, puis à la saumure. La phase organique est concentrée sous vide, puis le brut réactionnel est purifié par colonne (9/1 : heptane / acétate d'éthyle). On isole 1,5 g (88 % de rendement) de produit A.

15

**Exemple 1.2 - Synthèse du précurseur a-(O-trifluoroéthylxanthyl)propionate d'éthyle (B)**

Dans un ballon en verre, on met 2 g (20 mmol) de trifluoroéthanol en solution dans 40 ml de DMF. On ajoute 2,4 ml (40 mmol) de CS<sub>2</sub>. La solution est refroidie à 0°C, puis on ajoute 0,96 g (20 mmol) de NaH. Après 1 heure d'agitation à 0°C, on ajoute 2,34 ml (18 mmol) d'éthyl 2-bromopropionate. La solution est agitée 1 heure à 0°C, puis deux heures à température ambiante avant d'être diluée par de l'éther éthylique. Elle est ensuite lavée à l'eau, puis à la saumure. La phase organique est concentrée sous vide, puis le brut réactionnel est purifié par colonne (9/1 : heptane / acétate d'éthyle). On isole 3,4 g (69 % de rendement) de xanthate B.

25

**Exemple 1.3 - Synthèse du précurseur a-(O-tridécafluoro-octanyl)propionate d'éthyle (C)**

30

Dans un ballon en verre, on met 1,1 ml (5 mmol) de tridécafluorooctanol en solution dans 10 ml de DMF. On ajoute 0,6 ml (10 mmol) de CS<sub>2</sub>. La solution est refroidie à 0°C puis 0,24 g (5 mmol) de NaH sont ajoutés. Après 1 heure d'agitation à 0°C, on ajoute 0,6 ml (4,5 mmol) d'éthyl 2-bromopropionate. La solution est agitée 1 heure à 0°C, puis 2 heures à température ambiante avant d'être diluée par de l'éther éthylique. Elle est ensuite lavée à l'eau, puis à la saumure. La phase organique est concentrée sous vide puis le brut réactionnel est purifié par colonne (9 /1: heptane / acétate d'éthyle). On isole 2,27 g (93 % de rendement) de xanthate C.

35

## EXEMPLES 2 - SYNTHÈSES DE POLYMERES (homopolymères)

5 Ces exemples démontrent que la polymérisation radicalaire est contrôlée grâce à l'utilisation des xanthates selon l'invention.

Dans les exemples ci-dessous les polymères sont analysés en GPC avec le THF comme solvant d'élution ;  $M_n$  est exprimée en équivalents polystyrène (g/mol).

### Exemple 2.1 - Homopolymérisation de l'acrylate d'éthyle en présence de B.

10

On introduit dans un ballon en verre :

- 0,02 mmol d'azo-bis isobutyronitrile (AIBN) (3,38 mg),
- 54,9 mmol d'acrylate d'éthyle (5,5 g)
- 0,69 mmol de xanthate B (0,19 g)
- 15 - 5,97 cm<sup>3</sup> de toluène (5,17 g).

20

La solution obtenue est divisée en huit fractions réparties dans autant de tubes de Carius. Les tubes sont connectés à une rampe à vide, plongés dans l'azote liquide, puis on effectue trois cycles "congélation / vide / retour à l'ambiante" sur le contenu de chaque tube afin de les dégazer. Ils sont ensuite scellés sous vide. Après retour à l'ambiante, ils sont immergés dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. L'un après l'autre, à des intervalles de temps (t) réguliers, ils sont sortis du bain d'huile et plongés dans l'azote liquide pour stopper la polymérisation et être analysés.

25

Le polymère est récupéré par ouverture du tube puis évaporation des traces de monomère résiduel.

On contrôle également :

- la conversion en précurseur par GPC (détection UV) et
- la conversion en monomère par gravimétrie.

30

Les résultats obtenus sont reportés en tableau 1 et figure 1.

35

Tableau 1

Essai	t (min)	Conversion en monomère (%)	Conversion en précurseur (%)	$M_n$	$M_w/M_n$
1	5	<1			
2	15	4,2	36,3	2790	1,98
3	20	11	72,6	2940	2,00
4	25	25,7	73,4	3600	1,81
5	35	46,4	92	5115	1,58
6	53	84,1	> 99	6756	1,52
7	80	89,9	> 99	7716	1,43
8	140	91,8	> 99	7946	1,42

5 Sur la figure 1, on compare les résultats obtenus avec le xanthate B à ceux obtenus avec du a-(O-éthylxanthyl)propionate d'éthyle ( $R^2 = \text{éthyle}$ ), dans les mêmes conditions de concentrations molaires initiales et de température.

10 On constate qu'avec le xanthate B, la valeur de  $M_n$  est mieux contrôlée : elle se rapproche de la valeur théorique ( $M_{n,th}$ ) dès le début de la polymérisation, contrairement au cas de la polymérisation avec le xanthate de l'art antérieur (a-(O-éthylxanthyl)propionate d'éthyle).

En outre, la valeur de  $M_w/M_n$  tend rapidement vers 1 dans le cas du xanthate B, tandis que cette valeur reste stabilisée à plus de 1,6 pour le xanthate de l'art antérieur (a-(O-éthylxanthyl)propionate d'éthyle).

#### 15 Exemple 2.2 - Homopolymérisation de l'acrylate d'éthyle en présence de C.

20 On prélève 1,08 ml d'une solution composée de 3,9 mg d'AIBN et de 7,5 ml d'acrylate d'éthyle. Cette fraction est ajoutée à 68,1 mg (0,126 mmol) de xanthate C placé dans un tube de Carius. Le tube est dégazé, puis scellé sous vide. La réaction a lieu pendant 21h à 80°C.

La conversion en monomère est de 95 %.

La conversion en xanthate est de 100 %.

$M_n$  vaut 9400 g/mol.

$M_w/M_n$  vaut 1,48.

25 On constate qu'à taux de conversion élevé, la valeur de l'indice de polymérisation est faible et proche de 1.

**Exemple 2.3 - Homopolymérisation de l'acrylate d'éthyle en présence de A.**

- 5 On introduit dans un ballon en verre :
- 0,01 mmol d'AIBN (1,69 mg),
  - 31,9 mmol d'acrylate d'éthyle (3,192 g),
  - 0,4 mmol de xanthate A (0,15 g),
  - 3,47 cm<sup>3</sup> de toluène (3 g).
- 10 De manière analogue à l'exemple 2.1, cinq tubes sont préparés et scellés sous vide. Les analyses sont réalisées de la même manière.

Les résultats sont reportés dans le tableau 2.

15

Tableau 2

Essai	t (min)	Conversion en monomère (%)	Conversion en précurseur (%)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	15	<1			
2	25	11,3	42,6	3603	1,76
3	35	24,7	70,4	4590	1,62
4	45	45,3	93,9	5934	1,55
5	90	81,8	> 99	8380	1,41

On constate que les valeurs de l'indice de polydispersité est proche de 1,4 à conversion élevée.

20

**Exemple 2.4. - Homopolymérisation du styrène en présence de B.**

- On introduit dans un ballon en verre :
- 3,016 g (3,32 ml, 28,9 mmol) de styrène
  - 0,1 g (0,36 mmol) de xanthate B
  - 3,32 ml de toluène.

25

Le mélange obtenu est séparé en 5 fractions réparties en autant de tubes de Carius. Après avoir été dégazés puis scellés sous vide, ils sont placés dans une étuve maintenue à 110°C. A intervalles de temps réguliers, les tubes sont retirés, refroidis puis ouverts. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3 et sur la figure 2.

30



Tableau 3

Essai	T (heures)	Conversion en monomère (%)	$M_n$	$M_w/M_n$
1	2	7,8	2660	1,93
2	5,33	16	2940	1,89
3	16,25	28	3520	1,77
4	25,5	41,1	3830	1,76
5	89,5	65,8	5600	1,57

5 Sur la figure 2, on compare les résultats obtenus avec le xanthate B à ceux obtenus avec du a-(O-éthylxanthyl)propionate d'éthyle ( $R^2$  = éthyle), dans les mêmes conditions de concentrations molaires initiales et de température.

10 On constate qu'avec le xanthate B, la valeur de  $M_n$  est mieux contrôlée : elle se rapproche de la valeur théorique ( $M_{n,th}$ ) dès le début de la polymérisation, contrairement au cas de la polymérisation avec le xanthate de l'art antérieur (a-(O-éthylxanthyl)propionate d'éthyle).

En outre, la valeur de  $M_w/M_n$  tend rapidement vers 1 dans le cas du xanthate B, tandis que cette valeur reste stabilisée à environ 2 pour le xanthate de l'art antérieur (a-(O-éthylxanthyl)propionate d'éthyle).

15

#### **Exemple 2.5 - Homopolymérisation de l'acétate de vinyle en présence de B.**

On introduit dans un tube en verre :

- 4,73 g (55 mmol) d'acétate de vinyle
- 20 - 0,19 g (0,69 mmol) de xanthate B
- 3,38 mg (0,02 mmol) d'AIBN.

Le tube est dégazé, puis scellé sous vide. Après 8h20 à 60°C, le tube est ouvert et le polymère est analysé :

- conversion en monomère : 11,3 %
- 25 -  $M_n$  = 740 g/mol
- $M_w/M_n$  = 1,19.

On constate que, dans les mêmes conditions de température et de concentration initiale, le xanthate de l'art antérieur (a-(O-éthylxanthyl)propionate d'éthyle) permet de

contrôler  $M_n$  ( $< 1000 \text{ g/mol}$ ) à environ 10 % de conversion en monomère, cependant la valeur de  $M_w/M_n$  reste voisine de 1,5.

**Exemple 2.6 - Homopolymérisation du styrène en présence de B.**

5

On introduit dans un tube en verre :

- 0,81 g (0,9 ml, 7,8 mmol) de styrène
- 27,7 mg (0,1 mmol) de xanthate B
- 0,93 ml de toluène

10

Le tube est dégazé, puis scellé sous vide. Après 114 heures à  $120^\circ\text{C}$ , le tube est ouvert et le polymère est caractérisé. Les résultats sont les suivants :

- conversion en monomère : 84,4 %
- $M_n = 7500 \text{ g/mol}$
- $M_w/M_n = 1,57$

15

On constate qu'à taux de conversion élevé, la valeur de l'indice de polymérisation est faible et proche de 1.

**Exemple 2.7 - Homopolymérisation de l'acrylate d'éthyle en présence de B.**

20

On introduit dans un tube en verre:

- 1,61 g (1,75 ml, 16,1 mmol) d'acrylate d'éthyle
- 52,6 mg (0,19 mmol) de xanthate B
- 1,84 ml de toluène

25

Le tube est dégazé, puis scellé sous vide. Après 20 h à  $80^\circ\text{C}$ , le tube est ouvert et le polymère est caractérisé. Les résultats sont les suivants :

- conversion en monomère : 88,1 %
- $M_n = 8200 \text{ g/mol}$
- $M_w/M_n = 1,69$

30

On constate qu'à taux de conversion élevé, la valeur de l'indice de polymérisation est faible et proche de 1.

35

**EXEMPLES 3 - SYNTHÈSES DES POLYMERES A BLOCS****Exemple 3.1 - Synthèse d'un copolymère dibloc polystyrène-b-polyacrylate d'éthyle**

5

On introduit dans un tube en verre:

- 0,25 g du polystyrène décrit dans l'exemple 2.6

- 0,3 g (3 mmol) d'acrylate d'éthyle

- 0,15 mg ( $9 \cdot 10^{-7}$  mol) d'AIBN

10

- 0,57 ml de toluène

Le tube est dégazé, puis scellé sous vide. Après 20h à 120°C, le tube est ouvert et le copolymère est caractérisé. Les résultats sont les suivants :

- conversion en monomère : 40,1 %

-  $M_n = 12400$  g/mol

15

-  $M_w/M_n = 1,45$

On constate que, dans les mêmes conditions de température et de concentration initiale, le xanthate de l'art antérieur (a-(O-éthylxanthyl)propionate d'éthyle) conduit à un copolymère dibloc présentant un indice de polydispersité de 1,8.

20

**Exemple 3.2 - Synthèse d'un copolymère dibloc polystyrène-b-polyacrylate de butyle**

On introduit dans un tube en verre :

25

- 0,175 g du polystyrène décrit dans l'exemple 2.6

- 0,27 g (2,12 mmol) d'acrylate de butyle

- 0,15 mg ( $9 \cdot 10^{-7}$  mol) d'AIBN

- 0,57 ml de toluène

Le tube est dégazé, puis scellé sous vide. Après 20h à 120°C, le tube est ouvert et le copolymère est caractérisé. Les résultats sont les suivants :

30

- conversion en monomère : 42,4 %

-  $M_n = 12100$  g/mol

-  $M_w/M_n = 1,66$

35

**Exemple 3.3 - Synthèse d'un copolymère dibloc polyacrylate d'éthyle-b-polyacétate de vinyle**

On introduit dans un tube en verre :

- 5
- 0,2 g de polyacrylate d'éthyle décrit dans l'exemple 2.7
  - 0,2 g (2,3 mmol) d'acétate de vinyle
  - 0,44 mg ( $3,6 \cdot 10^{-6}$  mol) d'AIBN
  - 0,32 g de méthyléthylcétone

10 Le tube est dégazé, puis scellé sous vide. Après 20h à 80°C, le tube est ouvert et le polymère est caractérisé. Les résultats sont les suivants :

- conversion en monomère : 71 %
- $M_n = 13300$  g/mol
- $M_w/M_n = 1,66$

15 **Exemple 3.4 - Synthèse d'un copolymère dibloc polystyrène-b-polyacétate de vinyle**

On introduit dans un tube en verre:

- 20
- 0,2 g de polystyrène décrit dans l'exemple 2.6
  - 0,2 g (2,3 mmol) d'acétate de vinyle
  - 0,44 mg ( $3,6 \cdot 10^{-6}$  mol) d'AIBN
  - 0,32 ml de toluène

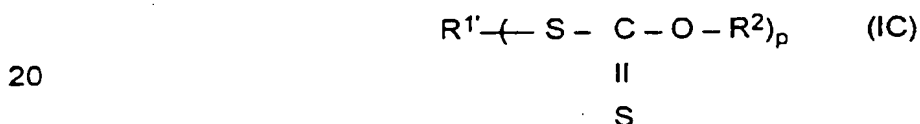
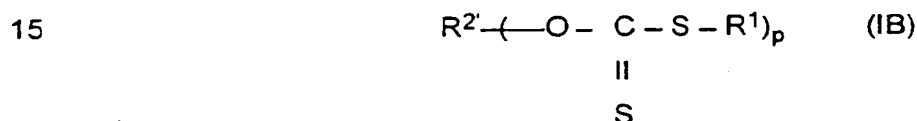
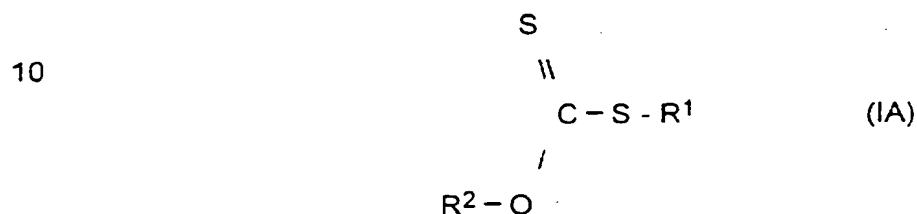
Le tube est dégazé, puis scellé sous vide. Après 20h à 80°C, le tube est ouvert et le polymère est caractérisé. Les résultats sont les suivants :

- 25
- conversion en monomère : 74 %
  - $M_n = 12800$  g/mol
  - $M_w/M_n = 1,61$

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de polymères, caractérisé en ce qu'on met en contact :

- 5 - au moins un monomère éthyléniquement insaturé,  
 - au moins une source de radicaux libres, et  
 - au moins un composé de formule générale (IA), (IB) ou (IC) :



dans lesquelles :

-  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^2$  représentent :

- 25 . un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne, ou  
 . un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique, ou  
 . un hétérocycle (iii), saturé ou non,

ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) étant substitués par au moins un atome de fluor, de chlore et/ou de brome,

-  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^1$  représentent :

- 30 . un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,  
 ou  
 . un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,  
 ou  
 . un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué,

35 ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes :  
 alkoxycarbonyle ou aryloxy carbonyle ( $-\text{COOR}$ ), carboxy ( $-\text{COOH}$ ), acyloxy ( $-\text{O}_2\text{CR}$ ), carbamoyle ( $-\text{CONR}_2$ ), cyano ( $-\text{CN}$ ), alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle,

arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR<sub>2</sub>), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants

cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

R représentant un groupe alkyle ou aryle, ou

une chaîne polymère,

- p est compris entre 2 et 10.

2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que R<sup>2</sup> et R<sup>2'</sup> sont substitués par au moins un atome de fluor.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que R<sup>2</sup> représente un groupe de formule : -CH<sub>2</sub>R'<sup>5</sup>, dans laquelle R'<sup>5</sup> représente un groupe alkyle substitué par au moins un atome de fluor, de chlore et/ou de brome.

4. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce R<sup>2</sup> est choisi parmi les groupes suivants :

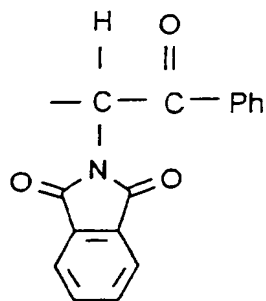
- CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>,
- CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>,
- CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que R<sup>1</sup> représente :

- un groupe de formule CR'<sup>1</sup>R'<sup>2</sup>R'<sup>3</sup>, dans laquelle :
  - . R'<sup>1</sup>, R'<sup>2</sup> et R'<sup>3</sup> représentent des groupes (i), (ii) ou (iii) tels que définis ci-dessus, ou
  - . R'<sup>1</sup> = R'<sup>2</sup> = H et R'<sup>3</sup> est un groupe aryle, alcène ou alcyne,
- ou un groupe -COR'<sup>4</sup> dans lequel R'<sup>4</sup> représente un groupe (i), (ii) ou (iii).

6. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que R<sup>1</sup> est choisi parmi les groupes :

- CH(CH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>Et)
- CH(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)
- CH(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>
- C(CH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>Et)(S-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)
- C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)



7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la polymérisation met en œuvre un composé de formule (IA).
8. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le composé de formule (IA) est choisi parmi le  $\alpha$ -(O-heptafluorobutylxanthy)propionate d'éthyle ( $R^1 = \text{CHCH}_3(\text{CO}_2\text{Et})$ ,  $R^2 = \text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ), le  $\alpha$ -(O-trifluoroéthylxanthy)propionate d'éthyle ( $R^1 = \text{CHCH}_3(\text{CO}_2\text{Et})$ ,  $R^2 = \text{CH}_2\text{CF}_3$ ) et le  $\alpha$ -(O-tridécafluorooctanylxanthy)propionate d'éthyle ( $R^1 = \text{CHCH}_3(\text{CO}_2\text{Et})$ ,  $R^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ ).
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère éthyléniquement insaturé est choisi parmi : le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques et les nitriles vinyliques.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère éthyléniquement insaturé est choisi parmi l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle et le propionate de vinyle.
11. Polymère susceptible d'être obtenu par le procédé qui consiste à mettre en contact un monomère éthyléniquement insaturé, une source de radicaux libres et un composé de formule (IA), (IB) ou (IC).
12. Polymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.
13. Procédé de préparation de polymères multiblocs, caractérisé en ce qu'on répète au moins une fois la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 10 en utilisant :
- des monomères différents de la mise en œuvre précédente, et

- à la place du composé précurseur de formule (IA), (IB) ou (IC), le polymère à blocs issu de la mise en oeuvre précédente.

5 14. Polymère à blocs susceptible d'être obtenu par le procédé selon la revendication précédente.

15. Polymère à blocs selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

10 16. Polymère à blocs selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce qu'il présente au moins deux blocs polymères choisis parmi les associations suivantes :

- polystyrène/polyacrylate de méthyle
- polystyrène/polyacrylate d'éthyle,
- polystyrène/polyacrylate de tertiobutyle,
- 15 - polyacrylate d'éthyle/polyacétate de vinyle,
- polyacrylate de butyle/polyacétate de vinyle
- polyacrylate de tertiobutyle/polyacétate de vinyle.



1/2

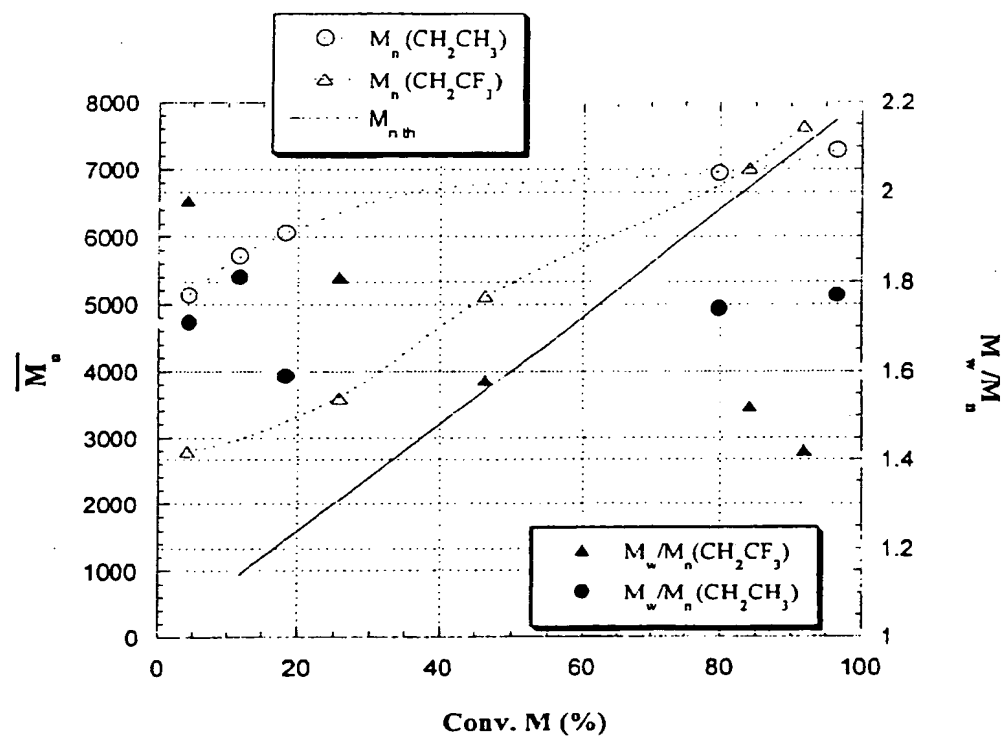


Figure 1/2

2/2

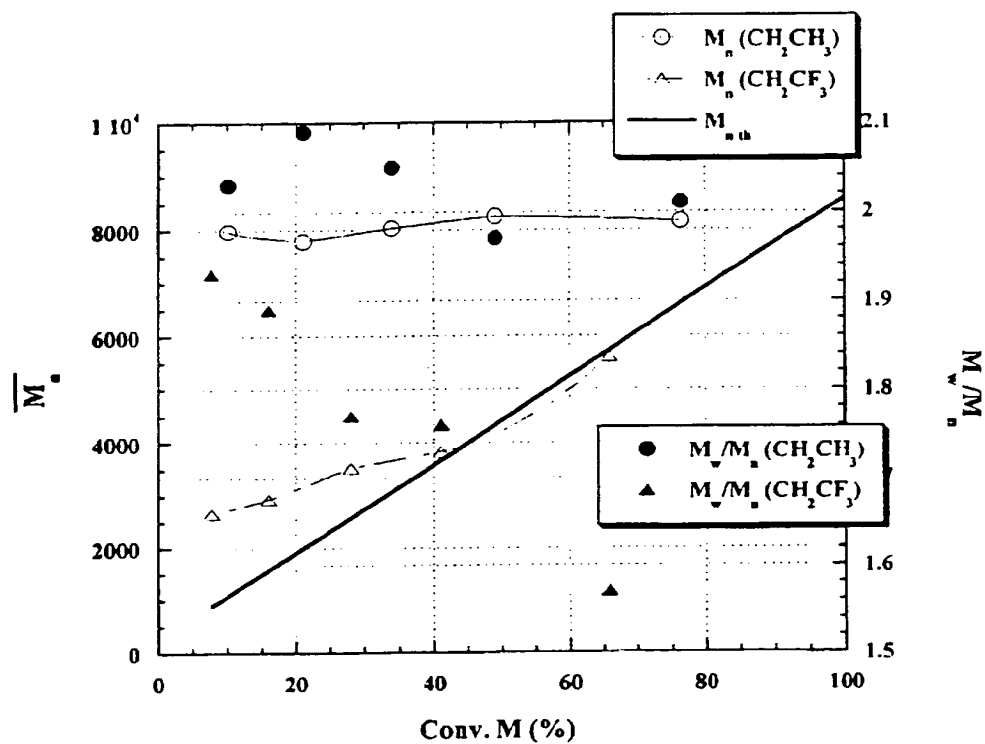


Figure 2/2

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 572738  
FR 9907096

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,X	WO 98 58974 A (CHARMOT DOMINIQUE ; RHODIA CHIMIE (FR); CORPART PASCALE (FR); MICHE) 30 décembre 1998 (1998-12-30) * page 11, ligne 4 - page 12, ligne 29 ; page 5, ligne 18 - page 7, ligne 3 ; abrégé ; page 17, ligne 1-23 * * page 8, ligne 1 - page 9, ligne 15; revendications 1-23 *	1,2,5-7, 9-16
X	WO 92 13903 A (COMMW SCIENT IND RES ORG) 20 août 1992 (1992-08-20) * page 2, ligne 22 - page 3, ligne 30 ; revendications 1-7 ; abrégé * * page 4, ligne 11-16 *	1-3,5-7, 9-11
X	WO 98 01478 A (LE TAM PHUONG ; MOAD GRAEME (AU); RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA) 15 janvier 1998 (1998-01-15) * page 4, ligne 1 - page 7, ligne 5 ; page 6, ligne 18 ; abrégé ; page 6, ligne 1-6 * * page 11, ligne 33 - page 12, ligne 32; revendication 9 *	1,5-7, 9-16
X	US 3 862 975 A (CSONTOS ALAN A) 28 janvier 1975 (1975-01-28) * colonne 2, ligne 23 - colonne 4, ligne 18 * * colonne 6, ligne 14-19 *	1-5,9-11
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7)
		C08F C07C C07F D21H C08C C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
13 janvier 2000		Hammond, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

BEST AVAILABLE COPY



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**